



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 428

(11) (B1)
(13)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 103/127

(22) Přihlášeno 16 02 86

(21) PV 949-88.E

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

TERČ JIŘÍ ing., RYBITVÍ, BARTOŠ ARNOŠT ing., POKORNÝ MIROSLAV,
VOJTÍŠEK VRATISLAV ing., ZÍMA JIŘÍ ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby 2,5-disubstituovaných nitroacetanilidů

(57) Výroba 5-chlor-2-methyl-4-nitroacetanilidu nebo 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu se provádí acetylací příslušných derivátů anilinu a nitrací vzniklých acetanilidů. Reakční směs po acetylaci se smísí s koncentrovanou kyselinou sírovou na konečný poměr 2 až 5 hm. dílů kyseliny sírové na 1 hm. díl reakční směsi. Teplota soustavy při ředění se udržuje v rozmezí 0 až 105 °C. Vzniklý roztok acetanilidu v kyselině sírové a v kyselině octové se pak přímo nitruje nitrační směsí. Produkty jsou meziprodukty pro různé organické syntézy, zejména pro přípravu organických barviv a pigmentů.

Vynález se týká způsobu výroby 2,5-disubstituovaných nitroacetanilidů, zejména 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu a 5-chlor-2-methyl-4-nitroacetanilidu acetylací 2,5-dichloranilinu, respektive 5-chlor-2-methylanilinu s následnou nitrací acetanilidů bez separace a sušení této výchozí látky k nitraci. Získají se polotovary technicky čisté a vhodné pro další výrobu např. po hydrolýze a redukci na deriváty p-fenylendiaminů, které jsou klíčovou surovinou pro výrobu žlutých a červených azokondenzačních pigmentů.

Průmyslový proces výroby 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu a 5-chlor-2-methyl-4-nitroacetanilidu není v literatuře popsán, jsou uvedeny předpisy jen pro laboratorní měřítko. Dosavadní postup je rozdělen na dva stupně, nejprve se acetylací připraví z 2,5-dichloranilinu 2,5-dichloracetanilid nebo z 5-chlor-2-methylanilinu 5-chlor-2-methylacetanilid vhodným acylačním činidlem (acetanhydrid, kys. octová, acetylchlorid). Po skončení acetylce je reakční směs naředěna vodou a vzniklý 2,5-dichloracetanilid se izoluje ve formě vodné pasty. Vodná pasta se promyje vodou a acetylderivát se usuší v sušárně. Získají se suché látky, které se v druhém stupni, to je při nitraci, rozpustí nebo nasuspendují do vhodného prostředí pro nitraci, jako je kyselina sírová, octová, acetanhydrid, samotná kyselina dusičná nebo jejich kombinace. Nitruje se dále obvyklým postupem za použití různých nitračních směsí jako $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{HNO}_3/\text{acetanhydrid}$ rozdílné koncentrace. Po skončení se roztok nitrolátek v kyselině sírové nebo octové nebo jiném médiu nakonec pouští do studené vody a vznikne suspenze nitrolátek, které se separují filtrací a promyjí vodou. Získají se vodné pasty směsí 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu a 6-nitroderivátu, respektive 5-chlor-2-methyl-4-nitroacetanilidu a 6-nitroderivátu o obvyklé koncentraci 30 až 35 % nitrolátek ve výtěžku 83 až 87 % vztaženo na nasazený aromatický amin do acetylce.

Takový postup přípravy 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu jako meziprojektu pro syntézu 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu je uveden v Čs. AO 195 789 a AO 189 820. Evropský patent 23 557 se zmiňuje o možnosti nitrace 2,5-dichloracetanilidu ve dvoufázovém systému nitrační soustavou $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, kde jedna fáze je organická a druhá anorganická. Americký patent 4 151 203 chrání způsob čištění nitroacetanilidů včetně dichlorovaných při hydrolytickém štěpení alkoholických roztoků za přítomnosti NaOH. Údajně se izoluje p-nitroanilin bez o-nitroanilinu.

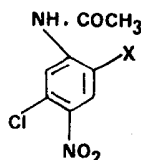
Cílem vynálezu bylo vypracovat zjednodušenou variantu výroby 2,5-disubstituovaných nitroacetanilidů chlorem nebo methylem s vynecháním separace a sušení 2,5-dichloracetanilidu nebo 5-chlor-2-methylacetanilidu. Jedná se o dvě chemicko-inženýrské operace, z nichž sušení je nezbezpečné z požárního hlediska.

Současný stav výroby má následující nevýhody:

- nutnost separace 2,5-dichloracetanilidu respektive 5-chlor-2-methylacetanilidu na zvláštním separačním zařízení (odstředivka, kalolís)
- nutnost sušení vodné pasty 2,5-dichloracetanilidu nebo 5-chlor-2-methylacetanilidu v sušárně
- transport pasty acetanilidů ze separačního zařízení do sušárny
- instalace dávkovacího zařízení pro zanášení suchých acetanilidů do nitračního reaktoru
- styk obsluhy s deriváty aromatických aminů a inhalace jejich prachu při sušení a čištění sušárny.

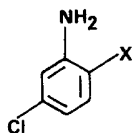
Nyní bylo zjištěno, že reakční směs po acetylaci se nechá při kontrolovaném dávkování naredit látkou, vhodnou pro nitrační prostředí např. kyselinou sírovou bez významné zpětné hydrolýzy na aromatický amin a kyselinu octovou. Vynález je založen na poznatku, že po skončené acetylaci vznikne bezvodá soustava, která obsahuje 74 % 5-chlor-2-methylacetanilidu a 26 % kyseliny octové respektive 76 % 2,5-dichloracetanilidu a 24 % kyseliny octové.

Vlastní postup výroby 2,5-disubstituovaných nitroacetanilidů obecného vzorce I



kde X je chlor nebo methyl

se podle tohoto vynálezu provádí acetylaci substituovaných anilinů obecného vzorce II



kde X má výše uvedený význam

a nitrací příslušných acetanilidů. Potom se reakční směs po acetylaci řízeně smísí s kyselinou sírovou o koncentraci 96 až 100 % hmot. H_2SO_4 na konečný poměr 2 až 5 hmot. dílů kyseliny sírové na 1 hmot. díl reakční směsi. Přitom se teplota soustavy při směšování udržuje v rozmezí 0 až 105 °C. Vzniklý roztok 2,5-disubstituovaných acetanilidů v kyselině sírové a v kyselině octové se přímo nitruje nitrační směsí.

Při připouštění kyseliny sírové např. ke 80 až 100 °C teplé soustavě 5-chlor-2-methylacetanilidu a kyselině octové, dochází nejprve k částečné krystalizaci acetanilidu, který vytváří ze začátku dávkování přechodně dobře míchatelnou suspenzi, asi po 20 % vydávkované kyseliny sírové z jejího celkového množství dochází na homogenní systém. Je nutné acetylační reaktor chladit studenou vodou, aby nedošlo vlivem uvolněného krystalizačního tepla acetanilidu a směšovacího tepla směsi kyselina octová-kyselina sírová (50 kJ/kg H_2SO_4) ke stoupnutí teploty soustavy v reaktoru nad 100 až 105 °C. Množství kyseliny sírové se pohybuje v hmotnostním poměru k reakční směsi po acetylaci 2:1 až 5:1 s výhodou při co nejnižším poměru 2,5 až 3,5:1. Vznikne roztok 5-chlor-2-methylacetanilidu respektive 2,5-dichloracetanilidu v kyselině sírové, který obsahuje cca 70 až 80 % H_2SO_4 , 7 až 10 % CH_3COOH a 10 až 23 % příslušného acetanilidu.

Tento roztok 5-chlor-2-methylacetanilidu se připustí do nitračního reaktoru a nitruje se známým způsobem např. nitrační soustavou $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ při teplotě 5 až 15 °C, konečném molárním poměru HNO_3 : anilid = 1,00 až 1,05 : 1 a konečném hmotnostním poměru H_2SO_4 : anilid = 5,5 až 8,0 : 1. Roztok nitrolátek v kyselině sírové se připustí pomalu do studené vody a vyloučená směs 5-chlor-2-methyl-4-nitroacetanilidu a 6-nitroizomeru se separuje filtrací. Výtěžek se pohybuje v rozmezí 82 až 89 % všech nitrolátek vztaženo na nasazený 5-chlor-2-methylanilin. Poměr p-nitroizomeru k o-nitroizomeru je 75 až 80 : 20 až 25. Získá se vodná pasta o obsahu 30 až 35 % všech nitrolátek.

Podle vynálezu lze pracovat i obráceným způsobem tak, že se připouští kapalná soustava např. 2,5-dichloracetanilidu a kyseliny octové vytemperované na 110 až 120 °C do kyseliny sírové při teplotě roztoku 20 až 40 °C. Množství předložené kyseliny sírové se pohybuje v rozmezí hmotnostního poměru k reakční směsi po acetylaci 2 až 4:1. Vznikne roztok 2,5-dichloracetanilidu v kyselině sírové, který obsahuje cca 67 až 80 % H_2SO_4 , 5 až 8 % CH_3COOH a 15 až 25 % 2,5-dichloracetanilidu. Kyselina sírová může být předložena v nitračním reaktoru. Nitruje se obvyklým způsobem např. nitrační soustavou $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ při teplotě 10 až 15 °C, konečném molárním poměru HNO_3 : anilid = 1,0 až 1,1 : 1 a konečném hmotnostním poměru H_2SO_4 : anilid = 4,5 : 6 až 1.

Rožtok nitrolátek v kyselině sírové se pak pomalu připustí do studené vody a vypadlá směs 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu a 2,5-dichlor-6-nitroacetanilidu se separuje filtrací. Výtěžek se pohybuje v rozmezí 85 až 95 % všech nitrolátek vztaženo na nasazený 2,5-dichloranilin. Poměr p-nitroizomeru k o-nitroizomeru je 94 až 96:6 až 8. Získá se vodná pasta o obsahu 35 až 40 % všech nitrolátek.

Porovnání obou způsobů ředění je v tabulce I.

Tabulka č. I
Porovnání stupně hydrolyzy při různém ředění reakční soustavy po acetylaci

Nasazená látka	Způsob ředění	Teplota ředění °C	Stupeň hydrolyzy %
5-chlor-2-methylanilin	kys. sírová do soustavy	80 až 100	1,7
5-chlor-2-methylanilid	Soustava do kys. sírové	0 až 20	0,2
2,5-dichloranilin	Soustava do kys. sírové	0 až 35	0,2

Způsob výroby je dále založen na skutečnosti, že přítomnost kyseliny octové v množství 7 až 10 % v soustavě pro nitraci významně neovlivňuje selektivitu nitrace v zastoupení žádaného p-nitroizomeru. Poměry obou nitroizomerů po nitraci ukazuje tabulka II.

Tabulka č. II
Srovnání selektivity nitrace.

Nasazená látka	Nitrační prostředí	Poměr p-nitro/o-nitro- izomeru
5-chlor-2-methylanilin	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	68 až 72/28 až 32
5-chlor-2-methylanilin	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$	75 až 80/20 až 25
2,5-dichloranilin	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	90 až 95/ 5 až 10
2,5-dichloranilin	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$	92 až 94/ 6 až 8

K nitraci je podle vynálezu preferována kyselina sírová běžné technické kvality o koncentraci 96 až 100% H_2SO_4 . 5-chlor-2-methylanilin je možno použít rovněž v technické čistotě s přítomností nečistot jako o-toluidin a 4-chlor-2-nitrotoluen respektive 2,5-dichloranilin s přítomností nečistot jako 3,4-dichloranilin a 3-chloranilin.

Výhodou postupu podle vynálezu je úspora nákladů na separační zařízení acetanilidů (odstředivka nebo kalolis) a na sušárnu na sušení acetanilidů včetně transportního zařízení na dopravu pasty acetanilidů. Zanedbatelná není ani energetická úspora, neboť na sušení vodné pasty acetanilidů o průměrné sušině 80 % je nutné vynaložit 1,5 gJ/t nasazeného 5-chlor-2-methylanilinu nebo 2,5-dichloranilinu. Podstatné je i zlepšení hygieny práce pro obsluhu, která tak nepřichází do styku s prachem acetanilidů při sušení a bezpečnosti práce, neboť sušení organické látky je vždy požárně nebezpečná operace. Nevýhodou je instalace temperované trasy včetně ventilů pro dávkování reakční směsi po acetylaci při 110 až 120 °C.

Postup je vysvětlen na následujících příkladech:

P ř í k l a d 1

Do acetylačního reaktoru se předložilo 283,2 g (2 mol) 5-chlor-2-methylanilinu. Za míchání se přidalo 211 g acetanhydridu tak, aby teplota reakční soustavy zvolna adiabaticky stoupala až na hodnotu 100 °C. Po zkoušce na přítomnost volného aromatického aminu se soustava vytemperovala na 80 až 85 °C a začala se přidávat pozvolna 100% kyselina sírová. Ze začátku dávkování teplota stoupla na 95 až 100 °C směšovací teplem soustavy $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$.

Po dokončení dávkování se roztok 5-chlor-2-methylacetanilidu vychladil na 25 až 30 °C a přepustil do nitračního reaktoru. Celkem se přidalo 1 460 g 100% H_2SO_4 . V nitračním reaktoru se roztok dále ochladil na 10 až 15 °C a během 1 h se nadávkovalo za míchání při 10 až 15 °C

893 g nitrační směsi sestavené ze 750 g 100% H_2SO_4 a 133 g 96,5% HNO_3 . Po skončení dávkování se soustava nechala míchat ještě 1 h při teplotě 10 až 15 °C.

Roztok nitrolátek v kyselině sírové se za chlazení připustil do 6,56 l vody tak, aby teplota nepřestoupila 10 °C. Vyloučená směs nitrolátek se separovala na nuči a promyla 10 l vody do negativní reakce na kyseliny. Celkem se získalo 1 280 g vodné pasty nitrochloracetoluidinů s obsahem 33% nitrolátek.

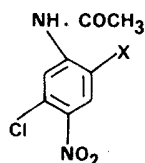
P ř í k l a d 2

Do reaktoru se předložilo 54,2 g (0,33 mol) 2,5-dichlor-anilinu, který se bez míchání roztavil při 50 až 60 °C. Spustilo se míchadlo, zastavilo vyhřívání a zvolna se přidalo 37,6 g acetanhydridu. Teplota adiabaticky stoupala až na 120 °C. Po zkoušce na přítomnost volného arylaminu se soustava 120 °C teplá dávkovala do 228 g 100% kyseliny sírové předložené v nitračním reaktoru, aby teplota směsi nepřekročila 40 °C.

Vzniklý roztok 2,5-dichloracetanilidu v kyselině sírové se vytemperoval na 10 až 15 °C a během 0,5 h byla připuštěna nitrační směs sestavená ze 79 g 100% H_2SO_4 a 20,4 g 98% HNO_3 . Po vydávkování se soustava ještě 1 h míchala při 10 až 15 °C a roztok nitrolátek v kyselině sírové se připustil za míchání do 0,9 l chlazené vody. Vyloučená směs nitrolátek se separovala na nuči a promyla 5 l vody do negativní reakce na kyseliny. Celkem se izolovalo 140 až 160 g vodné pasty 2,5-dichlor-4-nitroacetanilidu a 2,5-dichlor-nitroacetanilidu s obsahem 35 až 45 % nitrolátek.

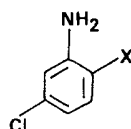
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby 2,5-disubstituovaných nitroacetanilidů obecného vzorce I



kde X je chlor nebo methyl

acetylací substituovaných anilinů obecného vzorce II



kde X má výše uvedený význam

a nitrací příslušných acetanilidů vyznačený tím, že se reakční směs po acetylaci mísí s 96 až 100% kyselinou sírovou na konečný poměr 2-5 hmotnostních dílů kyseliny sírové na 1 hmotnostní díl reakční směsi, přičemž teplota soustavy při směšování se udržuje v rozmezí 0 až 105 °C a vzniklý roztok 2,5-disubstituovaných acetanilidů v kyselině sírové a v kyselině octové se přímo nitruje nitrační směsí.